

DOCKET NO.: 271247US0PCT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Miwa HONDA, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HEREWITH

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/JP03/13827

INTERNATIONAL FILING DATE: October 29, 2003

FOR: CURING COMPOSITION AND ANTIREFLECTIVE MULTILAYER BODY USING SAME

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**

Commissioner for Patents
Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NO</u>	<u>DAY/MONTH/YEAR</u>
Japan	2002-314199	29 October 2002

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/JP03/13827. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.

Surinder Sachar

Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Registration No. 34,423

Customer Number

22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 08/03)

DOCKET NO.: 271247US0PCT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Miwa HONDA, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HEREWITH

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/JP03/13827

INTERNATIONAL FILING DATE: October 29, 2003

FOR: CURING COMPOSITION AND ANTIREFLECTIVE MULTILAYER BODY USING SAME

REQUEST FOR CONSIDERATION OF DOCUMENTS
CITED IN INTERNATIONAL SEARCH REPORT


Commissioner for Patents
Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that applicant(s) request that the Examiner consider the documents cited in the International Search Report according to MPEP §609 and so indicate by a statement in the first Office Action that the information has been considered. When the Form PCT/DO/EO/903 indicates both the search report and copies of the documents are present in the national stage file, there is no requirement for the applicant(s) to submit them (1156 O.G. 91 November 23, 1993).

Respectfully submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Registration No. 34,423

Customer Number
22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 08/03)

PCT

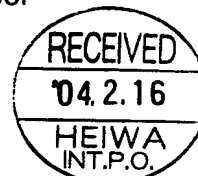
**NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT**

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

WATANABE, Kihei
Shibashin Kanda Bldg. 3rd Floor
26, Kanda Suda-cho 1-chome
Chiyoda-ku, Tokyo 101-0041
Japan



Date of mailing (day/month/year) 09 February 2004 (09.02.2004)	
Applicant's or agent's file reference JSR-401-PCT	IMPORTANT NOTIFICATION
International application No. PCT/JP2003/013827	International filing date (day/month/year) 29 October 2003 (29.10.2003)
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 29 October 2002 (29.10.2002)
Applicant JSR CORPORATION et al	

1. By means of this Form, which replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents, the applicant is hereby notified of the date of receipt by the International Bureau of the priority document(s) relating to all earlier application(s) whose priority is claimed. Unless otherwise indicated by the letters "NR", in the right-hand column or by an asterisk appearing next to a date of receipt, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
2. (If applicable) The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a **priority document which, on the date of mailing of this Form, had not yet been received by the International Bureau** under Rule 17.1(a) or (b). Where, under Rule 17.1(a), the priority document must be submitted by the applicant to the receiving Office or the International Bureau, but the applicant fails to submit the priority document within the applicable time limit under that Rule, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
3. (If applicable) An asterisk(*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a **priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b)** (the priority document was received after the time limit prescribed in Rule 17.1(a) or the request to prepare and transmit the priority document was submitted to the receiving Office after the applicable time limit under Rule 17.1(b)). Even though the priority document was not furnished in compliance with Rule 17.1(a) or (b), the International Bureau will nevertheless transmit a copy of the document to the designated Offices, for their consideration. In case such a copy is not accepted by the designated Office as priority document, Rule 17.1(c) provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
29 Octo 2002 (29.10.2002)	2002-314199	JP	19 Dece 2003 (19.12.2003)

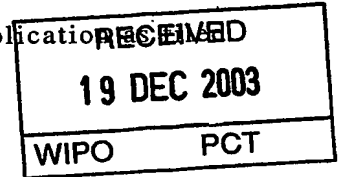
The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No. (41-22) 338.90.90	Authorized officer Patrick BLANCO (Fax 338 9090) Telephone No. (41 22) 338 8702
--	---

29.10.03

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application with this Office.



出願年月日 2002年10月29日
Date of Application:

出願番号 特願2002-314199
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP 2002-314199]

出願人 JSR株式会社
Applicant(s):

CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

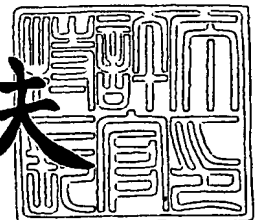
BEST AVAILABLE COPY

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年12月 4日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 JSR10171
【提出日】 平成14年10月29日
【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿
【国際特許分類】 C08L101/06

B32B 27/20

C08K 7/18

G02B 1/11

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目11番24号
ジェイエスアール株式会社内

【氏名】 下村 宏臣

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目11番24号
ジェイエスアール株式会社内

【氏名】 本田 美和

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目11番24号
ジェイエスアール株式会社内

【氏名】 山村 哲也

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目11番24号
ジェイエスアール株式会社内

【氏名】 杉山 直樹

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目11番24号
ジェイエスアール株式会社内

【氏名】 江利山 祐一

【特許出願人】

【識別番号】 000004178

【氏名又は名称】 ジェイエスアール株式会社

【代理人】

【識別番号】 100086759

【弁理士】

【氏名又は名称】 渡辺 喜平

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013619

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9805136

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 硬化性組成物及びそれを用いた反射防止用積層体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (1) シリカ被覆酸化チタン粒子 100 重量部と、
(2) 硬化性化合物 1～300 重量部と、
(3) 硬化触媒 0.1～30 重量部と
を含有する硬化性組成物。

【請求項 2】 さらに、水酸基含有化合物 1～150 重量部を含有する請求項 1 に記載の硬化性組成物。

【請求項 3】 前記硬化性化合物が、メラミン化合物である請求項 1 又は 2 に記載の硬化性組成物。

【請求項 4】 請求項 1～3 のいずれか一項に記載の硬化性組成物を硬化させてなる屈折率が 1.60 以上の硬化膜。

【請求項 5】 請求項 4 に記載の硬化膜と、これより低屈折率の硬化膜とを有する反射防止用積層体。

【請求項 6】 前記低屈折率の硬化膜が、含フッ素重合体を含む組成物の硬化体である請求項 5 に記載の反射防止用積層体。

【請求項 7】 前記低屈折率の硬化膜が、下記成分を含む組成物の硬化体である請求項 5 又は 6 に記載の反射防止用積層体。

- (A) 水酸基を有する含フッ素重合体
- (B) 水酸基と反応し得る官能基を有する硬化性化合物
- (C) 硬化触媒

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、硬化性組成物及びそれを用いた反射防止用積層体に関する。より詳細には、屈折率が 1.60 以上で、耐光性に優れた硬化膜が得られる硬化性組成物及びそれを用いた反射防止性に優れた反射防止用積層体に関する。

【0002】

【従来の技術】

反射防止膜の形成材料として、例えば、熱硬化型ポリシロキサン組成物が知られている（例えば、特許文献1～4参照。）。

しかし、熱硬化型ポリシロキサン組成物から得られる反射防止膜は、高温で、長時間にわたって加熱処理をする必要があるため、生産性が低く、また、適用基材の種類が限定されるという問題が見られた。また、熱硬化型ポリシロキサン組成物は、保存安定性に乏しいため、一般的に主剤と硬化性化合物とが分離した二液性タイプとしてあり、取り扱いが煩雑であるという問題が見られた。

【0003】

そこで、基材上に、微粒子を高屈折率バインダー樹脂中に極在化させた高屈折率膜（屈折率＝1.6以上）と、フッ素系共重合体からなる低屈折率膜（屈折率＝1.6未満）とを順次に積層した光学機能性フィルムが提案されている（例えば、特許文献5参照。）。

より具体的には、高屈折率膜を形成するのに、200nm以下の金属酸化物粒子等の微粒子層を工程紙上に予め形成しておき、それを基材上の高屈折率バインダー樹脂に対して圧接することにより、高屈折率バインダー樹脂中に微粒子層を埋設して、極在化させている。

また、低屈折率膜については、フッ化ビニリデン30～90重量%及びヘキサフルオロプロピレン5～50重量%を含有するモノマー組成物が共重合されてなる、フッ素含有割合が60～70重量%のフッ素含有共重合体100重量部と、エチレン性不飽和基を有する重合性化合物30～150重量部と、これらの合計量を100重量部としたときに、0.5～10重量部の重合開始剤とからなる樹脂組成物を硬化して、膜厚200nm以下の薄膜としている。

【0004】

しかし、この光学機能性フィルムは、低屈折率材料において重合開始剤を用いているため、硬化反応が周囲に存在する酸素（空気）の影響を受け易く、結果として硬化不良が生じ易いという問題点が見られた。

また、高屈折率膜に関しても、製造工程が複雑であり、結果として安定した光学機能性フィルムを作成することが困難であった。

さらに、高屈折率材料において、使用する化合物の種類や硬化性化合物の種類が適当でないために、高屈折率材料の保存安定性が乏しいという問題点が見られた。

さらに、この光学機能性フィルムは、低屈折率膜と高屈折率膜との相性が良好でないため、反射防止性が不十分であり、また、容易に界面で剥離するという問題点が見られた。

【0005】

一方、金属酸化物粒子として、酸化ジルコニウムを用いて、1.7程度の屈折率を有し、保存安定性を改良した反射防止膜用高屈折率材料が開示されている（例えば、特許文献6参照。）。

【0006】

上記の光学機能性フィルム及び反射防止膜用高屈折率材料には、さらに屈折率を増大させるため、屈折率の高い金属酸化物粒子である酸化チタン粒子を用いることが示唆されている。

しかし、酸化チタン粒子は、一般に光触媒能を有するため、このような金属酸化物粒子を含有する反射防止膜は、その耐光性が低下するという欠点があった。

そこで、このような欠点を解決した、酸化チタン粒子を含む、耐光性に優れた反射防止膜用高屈折率材料の開発が要望されていた。

【0007】

【特許文献1】

特開昭61-247743号公報

【特許文献2】

特開平6-25599号公報

【特許文献3】

特開平7-331115号公報

【特許文献4】

特開平10-232301号公報

【特許文献5】

特開平8-94806号公報

【特許文献6】

特開 2000-186216 号公報

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、屈折率が高く、耐光性に優れた硬化膜が得られる硬化性組成物、及びそれを用いた優れた反射防止性を有する反射防止用積層体を提供することを目的とする。

本発明の発明者らは鋭意検討した結果、(1) シリカ被覆酸化チタン粒子と、(2) 硬化性化合物と、(3) 硬化触媒とを、所定の範囲内の添加量で混合した硬化性組成物を、又は、さらに(4) 水酸基含有化合物を所定の範囲内の添加量で混合した硬化性組成物を、高屈折率材料として用いることにより、上述した問題を解決できることを見出した。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明の第1の態様によれば、(1) シリカ被覆酸化チタン粒子 100 重量部と、(2) 硬化性化合物 1～300 重量部と、(3) 硬化触媒 0.1～30 重量部とを含有する硬化性組成物が提供される。この硬化性組成物は、好ましくは、(4) 水酸基含有化合物 1～150 重量部を含有する。

【0010】

(1) シリカ被覆酸化チタン粒子を用いることにより、比較的少量の添加で硬化膜の屈折率を 1.60 以上に調節することができる。このシリカ被覆酸化チタン粒子は、透明性が高い（着色性が少ない）という利点がある。

また、このように硬化性組成物を構成することにより、屈折率が 1.60 以上で、耐光性に優れた硬化膜（高屈折率膜）を得ることができる。このような硬化性組成物から形成された高屈折率膜は、低屈折率膜との相性が良好であり、反射防止性や密着性に優れる。

【0011】

また、本発明の硬化性組成物において、(2) 硬化性化合物がメラミン化合物であり、(3) 硬化触媒が芳香族スルホン酸又は芳香族スルホン酸塩であり、（

4) 水酸基含有化合物がポリビニルブチラール樹脂であることが好ましい。

【0012】

(2) 硬化性化合物として、メラミン化合物を用いることにより、硬化性組成物の保存安定性を向上させることができる。また、比較的低温、例えば、200℃以下での短時間硬化が可能となる。

また、(4) 水酸基含有化合物として、ポリビニルブチラール樹脂を用いることにより、硬化性組成物を調製する際に、シリカ被覆酸化チタン粒子の均一分散が容易となる。また、得られた高屈折率膜の、基材及び低屈折率膜に対する密着性や機械的特性を向上させることができる。

【0013】

本発明の第2の態様によれば、上記の硬化性組成物を硬化させてなる屈折率が1.60以上の硬化膜を有する反射防止膜積層体が提供される。

【0014】

本発明の第3の態様によれば、上記の硬化膜（高屈折率膜）と、これより低屈折率の硬化膜（低屈折率膜）とを有する反射防止用積層体が提供される。

このような高屈折率膜を含むことにより、低屈折率膜と組み合わせた場合に、優れた反射防止性、例えば、1%以下の反射率を得ることができる。この高屈折率膜は、低屈折率膜との相性が良好であり、密着性及び耐光性に優れる。

【0015】

また、本発明の反射防止用積層体では、高屈折率膜上に、含フッ素重合体を含有する低屈折率材料を硬化してなる低屈折率膜を設け、かつ、低屈折率膜の屈折率を1.60未満とすることが好ましい。

このようにすると、高屈折率膜と低屈折率膜との密着性がより良好となり、より優れた反射防止性、例えば、1%以下の反射率を得ることができる。

ここで、好ましい含フッ素重合体の一例としては、(A) 水酸基を有する含フッ素重合体と、(B) 水酸基と反応し得る官能基を有する硬化性化合物と、(C) 硬化触媒とを含む組成物の硬化体が挙げられる。

【0016】

また、本発明の反射防止用積層体では、高屈折率膜と低屈折率膜とが、同種の

硬化性化合物により硬化してなるものであることが好ましい。即ち、高屈折率材料と低屈折率材料とに、同種の硬化性化合物を含有することが好ましい。

このようにすると、高屈折率膜と低屈折率膜との相性がより良好となり、より優れた反射防止性や密着性を得ることができる。

ここで、同種の硬化性化合物としては、ヒドロキシアルキル化アミノ基含有メラミン化合物やアルコキシアルキル化アミノ基含有メラミン化合物等のメラミン化合物が挙げられる。

【0017】

【発明の実施の形態】

本発明の硬化性組成物に関する実施の形態（第1の実施形態）及び反射防止用積層体に関する実施の形態（第2及び第3の実施形態）を具体的に説明する。

【0018】

〔第1の実施形態〕

本発明の硬化性組成物は、（1）シリカ被覆酸化チタン粒子100重量部と、（2）硬化性化合物1～300重量部と、（3）硬化触媒0.1～30重量部とを含有する。

【0019】

（1）シリカ被覆酸化チタン粒子

シリカ被覆酸化チタン粒子の数平均粒子径（凝集している場合には、一次粒子径）は、0.1 μm 以下が好ましい。数平均粒子径が0.1 μm を超えると、シリカ被覆酸化チタン粒子を均一に分散させることが困難となる場合がある。また、シリカ被覆酸化チタン粒子が沈降し易くなり、保存安定性に欠ける場合がある。さらには、得られる硬化膜の透明性が低下したり、濁度（Haze値）が上昇する場合がある。数平均粒子径は、0.01～0.08 μm がより好ましく、0.02～0.05 μm がさらに好ましい。

このようなシリカ被覆酸化チタン粒子を用いることにより、酸化チタンの光触媒活性を抑制することができ、硬化物の分解を抑止することができる。その結果、高屈折率で、耐光性に優れた硬化膜を得ることができる。

【0020】

(2) 硬化性化合物

硬化性化合物としては、メラミン化合物、尿素化合物、グアナミン化合物、フェノール化合物、エポキシ化合物、イソシアネート化合物、多塩基酸等の一種単独又は二種以上の組み合わせが挙げられる。

これらのうち、保存安定性に比較的優れ、比較的低温での硬化が可能な点から、分子内にメチロール基及びアルコキシ化メチル基又はいずれか一方を2個以上有するメラミン化合物が最も好ましい。また、これらのメラミン化合物のうちでも、ヘキサメチルエーテル化メチロールメラミン化合物、ヘキサブチルエーテル化メチロールメラミン化合物、メチルブチル混合エーテル化メチロールメラミン化合物、メチルエーテル化メチロールメラミン化合物、ブチルエーテル化メチロールメラミン化合物等のメチル化メラミン化合物がより好ましい。

【0021】

硬化性化合物の添加量は、シリカ被覆酸化チタン粒子100重量部に対して、1～300重量部、好ましくは10～250重量部である。添加量が1重量部未満となると、塗膜の機械的強度が低下する。一方、添加量が300重量部を超えると、硬化性組成物の保存安定性が低下する。

【0022】

(3) 硬化触媒

硬化触媒としては、硬化性化合物の反応を促進するものであれば、好適に使用することができる。より具体的には、脂肪族スルホン酸、脂肪族スルホン酸塩、脂肪族カルボン酸、脂肪族カルボン酸塩、芳香族スルホン酸、芳香族スルホン酸塩、芳香族カルボン酸、芳香族カルボン酸塩、金属塩、リン酸エステル等の一種単独又は二種以上の組み合わせが挙げられる。

これらのうち、メチル化メラミン化合物等の硬化性化合物の硬化速度をより向上させることができる点から、芳香族スルホン酸が最も好ましい。

【0023】

硬化触媒の添加量は、シリカ被覆酸化チタン粒子100重量部に対して、0.1～30重量部、好ましくは0.5～30重量部、より好ましくは0.5～20重量部である。添加量が0.1重量部未満となると、硬化触媒の添加効果が発現

しない。一方、添加量が30重量部を超えると、硬化性組成物の保存安定性が低下する。

【0024】

(4) 水酸基含有化合物

本発明の硬化性組成物中には、水酸基含有化合物を添加することが望ましい。水酸基含有化合物としては、分子内に水酸基を有する重合体であれば、好適に使用することができる。より具体的には、ポリビニルアセタール樹脂（ポリビニルブチラール樹脂、ポリビニルホルマール樹脂）、ポリビニルアルコール樹脂、ポリアクリル系樹脂、ポリフェノール系樹脂、フェノキシ樹脂等の一種単独又は二種以上の組み合わせが挙げられる。

これらのうち、基材に対する密着性や機械的特性に優れ、シリカ被覆酸化チタン粒子の均一分散が比較的容易な点から、ポリビニルブチラール樹脂（変性ポリビニルブチラール樹脂を含む。）が最も好ましい。また、ポリビニルブチラール樹脂のうちでも、平均重合度が1,000以下であり、一分子中のポリビニルアルコール単位が18重量%以上であり、かつ、ガラス転移点が70℃以上の物性を有するものがより好ましい。

【0025】

水酸基含有化合物の添加量は、シリカ被覆酸化チタン粒子100重量部に対して、1～150重量部が好ましい。1重量部以上であれば、基材に対する密着性や機械的特性が改善される。一方、添加量が150重量部以下であれば、相対的に十分なシリカ被覆酸化チタン粒子量を確保することができ、硬化後における硬化膜の十分な屈折率特性が得られる。

水酸基含有化合物の添加量は、1～50重量部がより好ましく、1～30重量部がさらに好ましい。

【0026】

(5) 有機溶媒

硬化性組成物中には、有機溶媒を添加することが好ましい。有機溶媒を添加することにより、薄膜の硬化膜を均一に形成することができる。このような有機溶媒としては、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、メタノール、エタ

ノール、t-ブタノール、イソプロパノール等の一種単独又は二種以上の組み合わせが挙げられる。

【0027】

有機溶媒の添加量は特に制限されないが、シリカ被覆酸化チタン粒子100重量部に対し、100～20,000重量部とするのが好ましい。添加量が100重量部未満となると、硬化性組成物の粘度調整が困難となる場合がある。一方、添加量が20,000重量部を超えると、硬化性組成物の保存安定性が低下したり、また、粘度が低下し過ぎて、取り扱いが困難となる場合がある。

有機溶媒の添加量は、300～10,000重量部がより好ましく、500～5,000重量部さらに好ましい。

【0028】

(6) 添加剤

硬化性組成物には、本発明の目的や効果を損なわない範囲において、ラジカル性光重合開始剤、光増感剤、重合禁止剤、重合開始助剤、レベリング剤、濡れ性改良剤、界面活性剤、可塑剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、帯電防止剤、シランカップリング剤、無機充填剤、顔料、染料等の添加剤をさらに含有させることができる。

【0029】

(7) 屈折率

本発明の硬化性組成物を硬化させてなる硬化膜（高屈折率膜）の屈折率（Na-D線の屈折率、測定温度25℃）は、1.60以上である。屈折率が1.60未満となると、低屈折率膜と組み合わせた場合に、反射防止効果が著しく低下する。屈折率は、より好ましくは1.60～2.20であり、さらに好ましくは1.65～2.20である。尚、屈折率が2.20を超えると、使用可能な材料の種類が過度に制限される場合がある。

また、高屈折率膜を複数層設ける場合には、そのうちの少なくとも一層が上述した範囲内の屈折率を有していれば良い。従って、その他の高屈折率膜は1.60未満の屈折率を有していても良い。

【0030】

[第2の実施形態]

本発明の第2の実施形態は、図1に示すように、基材上12に、硬化性組成物から得られた高屈折率膜10と、低屈折率材料から得られた低屈折率膜14とを順次に含む反射防止用積層体16である。この反射防止用積層体16では、ハードコート層を設けておらず、高屈折率膜10がハードコート層の機能を担保しているため、反射防止用積層体16の構成がシンプルとなり、また、反射防止用積層体16を精度良く形成することができる。以下、第2の実施形態について具体的に説明する。

【0031】

(1) 高屈折率材料

第2の実施形態に使用する硬化性組成物及び高屈折率膜の屈折率の値等は、第1の実施形態の内容と同様であるため、ここでの具体的な説明は省略する。

【0032】

(2) 低屈折率材料

低屈折率膜を形成するための低屈折率材料は、好ましくは、(A) 水酸基を有する含フッ素重合体100重量部と、(B) 水酸基と反応し得る官能基を有する硬化性化合物1～70重量部と、(C) 硬化触媒0.1～15重量部と、(D) 有機溶媒500～10,000重量部とから構成される。

【0033】

水酸基を有する含フッ素重合体(A)としては、分子内に水酸基を有する含フッ素重合体であれば、好適に使用することができる。より具体的には、フッ素原子を含有する単量体(a成分)と、水酸基を含有する単量体(b成分)とを共重合して得ることができる。また、必要に応じて、a成分及びb成分以外のエチレン性不飽和単量体(c成分)を添加することが好ましい。

【0034】

a成分であるフッ素原子を含有する単量体としては、好ましくはテトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、フッ化ビニリデン、クロロトリフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、(フルオロアルキル)ビニルエーテル、(フルオロアルコキシアルキル)ビニルエーテル、パー

フルオロ（アルキルビニルエーテル）、パーフルオロ（アルコキシビニルエーテル）、フッ素含有（メタ）アクリル酸エステル等の一種単独又は二種以上の組み合わせが挙げられる。

a 成分の配合量は、特に制限されないが、例えば、10～99モル%が好ましく、15～97モル%がより好ましい。

【0035】

また、b成分である水酸基を含有する単量体としては、好ましくはヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシプロピルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、ヒドロキシペンチルビニルエーテル、ヒドロキシヘキシルビニルエーテル、ヒドロキシエチルアリルエーテル、ヒドロキシブチルアリルエーテル、グリセロールモノアリルエーテル、アリルアルコール、ヒドロキシエチル（メタ）アクリル酸エステル等の一種単独又は二種以上の組み合わせが挙げられる。

b 成分の配合量は特に制限されないが、例えば、1～20モル%が好ましく、3～15モル%がより好ましい。

【0036】

水酸基を有する含フッ素重合体（A）の粘度は、低屈折率膜の機械的強度や塗布性を考慮して定めることが好ましいが、例えば、固有粘度（N，N-ジメチルアセトアミド溶媒使用、測定温度25℃）を0.05～2.0dl/gとするのが好ましく、0.1～1.5dl/gとするのがより好ましい。このような範囲とすることにより、低屈折率膜において、優れた機械的強度や塗布性を得ることができる。

また、このような固有粘度にするための重合方法は、特に制限されるものでなく、ラジカル重合開始剤を用いた溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法、塊状重合法等を採用することができる。

【0037】

水酸基と反応し得る官能基を有する硬化性化合物（B）としては、高屈折率材料における硬化性化合物と同様の硬化性化合物が使用可能である。例えば、分子内にメチロール基及びアルコキシ化メチル基又はいずれか一方を2個以上有する

メラミン化合物を使用することが好ましい。

また、低屈折率材料における硬化性化合物を、高屈折率材料における硬化性化合物と同種とすることが好ましい。即ち、高屈折率膜と低屈折率膜とが、それぞれ同種の硬化性化合物により硬化してなるものであることが好ましい。このようにすると、高屈折率膜と低屈折率膜との相性がより良好となり、より優れた反射防止性や密着性を得ることができる。

同種の硬化性化合物としては、上述したメラミン化合物が挙げられ、より具体的には、ヒドロキシアルキル化アミノ基含有メラミン化合物やアルコキシアルキル化アミノ基含有メラミン化合物等が挙げられる。

【0038】

硬化触媒 (C) 及び有機溶媒 (D) の種類や添加量は、高屈折率材料における内容と同様であるため、これらについての説明は省略する。

【0039】

低屈折率膜における屈折率 (Na-D線の屈折率、測定温度 25℃) は、低い程、高屈折率膜と組み合わせた場合に優れた反射防止効果が得られるが、具体的には、1.60未満とするのが好ましい。屈折率が1.60を超えると、高屈折率膜と組み合わせた場合に、反射防止効果が著しく低下する場合がある。低屈折率膜の屈折率は、より好ましくは1.30~1.60であり、さらに好ましくは1.30~1.50である。尚、屈折率が1.30未満となると、使用可能な材料の種類が過度に制限される場合がある。

また、低屈折率膜を複数設ける場合には、そのうちの少なくとも一層が上述した範囲内の屈折率の値を有していれば良い。従って、その他の低屈折率膜は1.60を超える場合があっても良い。

【0040】

また、低屈折率膜を設ける場合、より優れた反射防止効果が得られることから、高屈折率膜との間の屈折率差を0.05以上とするのが好ましい。屈折率差が0.05未満となると、これらの反射防止膜層での相乗効果が得られず、却って反射防止効果が低下する場合がある。屈折率差は、0.1~0.8がより好ましく、0.15~0.7がさらに好ましい。

【0041】

次に、高屈折率膜及び低屈折率膜の厚さについて説明する。まず、高屈折率膜の厚さは特に制限されないが、例えば、50～30,000nmが好ましい。高屈折率膜の厚さが50nm未満となると、低屈折率膜と組み合わせた場合に、反射防止効果や基材に対する密着性が低下する場合がある。一方、厚さが30,000nmを超えると、光干渉が生じて、逆に反射防止効果が低下する場合がある。高屈折率膜の厚さは、50～1,000nmがより好ましく、60～500nmがさらに好ましい。

また、より高い反射防止性を得るために、高屈折率膜を複数層設けて多層構造とする場合には、その合計の厚さを50～30,000nmとすれば良い。

尚、高屈折率膜と基材との間にハードコート層を設ける場合には、高屈折率膜の厚さを50～300nmとすることができる。

【0042】

また、低屈折率膜の厚さについても特に制限されないが、例えば、50～300nmが好ましい。低屈折率膜の厚さが50nm未満となると、下地としての高屈折率膜に対する密着性が低下する場合がある。一方、厚さが300nmを超えると、光干渉が生じて、反射防止効果が低下する場合がある。低屈折率膜の厚さは、50～250nmがより好ましく、60～200nmがさらに好ましい。

尚、より高い反射防止性を得るために、低屈折率膜を複数層設けて多層構造とする場合には、その合計の厚さを50～300nmとすれば良い。

【0043】

次に、高屈折率膜又はハードコート層等を設けるための基材について説明する。かかる高屈折率膜等を設ける基材の種類は特に制限されないが、例えば、ガラス、ポリカーボネート系樹脂、ポリエステル系樹脂、アクリル系樹脂、トリアセチルアセテート樹脂（TAC）等からなる基材が挙げられる。これらの基材を含む反射防止用積層体とすることにより、カメラのレンズ部、テレビ（CRT）の画面表示部、又は液晶表示装置におけるカラーフィルター等の広範な反射防止膜の利用分野において、優れた反射防止効果を得ることができる。

【0044】

高屈折率材料や低屈折率材料からそれぞれ高屈折率膜や低屈折率膜を形成する場合、基材（適用部材）に対してコーティングすることが好ましい。このようなコーティング方法としては、ディッピング法、スプレー法、バーコート法、ロールコート法、スピンコート法、カーテンコート法、グラビア印刷法、シルクスクリーン法、又はインクジェット法等の方法を用いることができる。

【0045】

また、高屈折率材料や低屈折率材料を硬化する手段も特に制限されないが、例えば、加熱することが好ましい。その場合、30～200℃で、1～180分間加熱するのが好ましい。このように加熱することにより、基材や形成される反射防止膜を損傷することなく、より効率的に反射防止性に優れた反射防止用積層体を得ることができる。好ましくは、50～180℃で、2～120分間、より好ましくは、80～150℃で、5～60分間加熱する。

尚、高屈折率材料や低屈折率材料の硬化程度は、例えば、硬化性化合物としてメラミン化合物を用いた場合は、メラミン化合物のメチロール基又はアルコキシ化メチル基の量を赤外分光分析したり、又は、ゲル化率を、ソックスレー抽出器を用いて測定することにより、定量的に確認することができる。

【0046】

[第3の実施形態]

第3の実施形態は、図2に示すように、基材12と高屈折率膜20との間にハードコート層18を介在させた、基材12上に、ハードコート層18と、高屈折率膜20と、低屈折率膜22とを順次に含む反射防止用積層体24である。ハードコート層18を介在させることにより、高屈折率膜20の基材12に対する密着性をより向上させることができる。また、ハードコート層18の機械的特性により、反射防止用積層体24の耐久性をより向上させることができる。

以下、第3の実施形態の特徴であるハードコート層について説明する。尚、基材、高屈折率膜、及び低屈折率膜又はこれらの形成方法については、第2の実施形態で説明した内容と同様であるため、ここでの説明は省略する。

【0047】

ハードコート層は、例えば、SiO₂、エポキシ系樹脂、アクリル系樹脂、メ

ラミン系樹脂等の材料から構成するのが好ましい。

ハードコート層の厚さは特に制限されないが、具体的には、 $1 \sim 50 \mu\text{m}$ が好ましく、 $5 \sim 10 \mu\text{m}$ がより好ましい。厚さが $1 \mu\text{m}$ 未満となると、反射防止膜の基材に対する密着性を向上させることができない場合がある。一方、厚さが $50 \mu\text{m}$ を超えると、ハードコート層を、均一に形成するのが困難となる場合がある。

【0048】

【実施例】

以下、本発明の実施例を詳細に説明するが、本発明の範囲は、これら実施例の記載に限定されるものではない。

【0049】

製造例 1

[シリカ被覆酸化チタン粒子分散液-1の調製]

シリカ被覆された酸化チタン微粉末 3.5 重量部、デンプチラル# 2000-L (電気化学工業 (株) 製、ポリビニルブチラル樹脂、平均重合度: 約 300、一分子中のポリビニルアルコール単位: 21 重量%以上、ガラス転移点 (T_g): 71°C 、PVB# 2000L) 0.6 重量部、メチルイソブチルケトン (MIBK) 12 重量部、 t -ブタノール 8 重量部を加え、ガラスビーズにて 10 時間分散を行い、ガラスビーズを除去して、シリカ被覆酸化チタン粒子分散液-1 を 24 重量部得た。得られたシリカ被覆酸化チタン粒子分散液-1 を、アルミ皿上で秤量し、 120°C のホットプレート上で 1 時間乾燥して、全固形分濃度を求めたところ、17 重量%であった。また、このシリカ被覆酸化チタン粒子分散液-1 を、磁性ろつばに秤量し、 80°C のホットプレート上で 30 分予備乾燥した後、 750°C のマッフル炉中で 1 時間焼成を行い、得られた無機残渣量及び全固形分濃度から、全固形分中の無機含量を求めたところ、85 重量%であった。

【0050】

製造例 2

[シリカ被覆酸化チタン粒子分散液-2の調製]

シリカ被覆された酸化チタン微粉末 3.5 重量部、エチレンオキサイドープロピレンオキサイド共重合体（平均重合度：約 20）0.6 重量部、MIBK 12 重量部、*t*-ブタノール 8 重量部を加え、ガラスビーズにて 10 時間分散を行い、ガラスビーズを除去して、シリカ被覆酸化チタン粒子分散液-2 を 24 重量部得た。このシリカ被覆酸化チタン粒子分散液-2 の全固形分濃度及び全固形分中の無機含量を、製造例 1 と同様に測定したところ、それぞれ 17 重量%、85 重量%であった。

【0051】

比較製造例 1

〔ルチル型酸化チタン粒子分散液の調製〕

シリカ被覆された酸化チタン微粉末の代わりに、ルチル型酸化チタン微粉末を用いた以外は、製造例 2 と同様にしてルチル型酸化チタン粒子分散液を調製した。このルチル型酸化チタン粒子分散液の全固形分濃度及び全固形分中の無機含量を、製造例 1 と同様に測定したところ、それぞれ 17 重量%、85 重量%であった。

【0052】

比較製造例 2

〔アナターゼ型酸化チタン粒子分散液の調製〕

ルチル型酸化チタン微粉末の代わりに、アナターゼ型酸化チタン微粉末を用いた以外は、比較製造例 1 と同様にしてアナターゼ型酸化チタン粒子分散液を調製した。このアナターゼ型酸化チタン粒子分散液の全固形分濃度及び全固形分中の無機含量を、製造例 1 と同様に測定したところ、それぞれ 17 重量%、85 重量%であった。

【0053】

製造例 3

〔含フッ素重合体の製造〕

内容積 1.5 L の電磁攪拌機付きステンレス製オートクレーブを、窒素ガスで十分置換した後、酢酸エチル 500 g、パーフルオロ（プロピルビニルエーテル）（FPVE）43.2 g、エチルビニルエーテル（EVE）41.2 g、ヒド

ロキシエチルビニルエーテル (HEVE) 21.5 g、ノニオン性反応性乳化剤として「アデカリアソープNE-30」(旭電化工業(株)製) 40.5 g、アゾ基含有ポリジメチルシロキサンとして「VPS-1001」(和光純薬工業(株)製) 6.0 g及び過酸化ラウロイル 1.25 gを加え、ドライアイスメタノールで -50°C まで冷却した後、再度窒素ガスで系内の酸素を除去した。

次いで、ヘキサフルオロプロピレン (HFP) 97.4 gを加え、昇温を開始した。オートクレーブ内の温度が 60°C に達した時点での圧力は $5.3 \times 10^5 \text{ Pa}$ を示した。その後、 70°C で20時間攪拌下に反応を継続し、圧力が $1.7 \times 10^5 \text{ Pa}$ に低下した時点でオートクレーブを水冷し、反応を停止させた。室温に達した後、未反応モノマーを放出し、オートクレーブを開放して、固形分濃度26.4%のポリマー溶液を得た。得られたポリマー溶液をメタノールに投入しポリマーを析出させた後、メタノールにて洗浄し、 50°C にて真空乾燥を行い220 gの含フッ素重合体を得た。

【0054】

得られたポリマーにつき、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) によるポリスチレン換算数平均分子量 (M_n) が48,000、DSCによるガラス転移温度 (T_g) が 26.8°C 、及びアリザリンコンプレクソン法によるフッ素含量が50.3%であることを確認した。

【0055】

製造例 4

[低屈折率硬化性組成物の調製]

製造例3で得られた含フッ素重合体100 gを、硬化性化合物であるメトキシ化メチルメラミン「サイメル303」(三井サイテック(株)製) 30 gと共に溶剤のMIBK 900 g中に溶解し、 100°C にて5時間攪拌下で反応させ、反応液を得た。得られた反応液100 gと、硬化触媒であるキャタリスト4050 (三井サイテック(株)製、芳香族スルホン酸化合物、固形分濃度32重量%) 2 gとを、MIBK 900 gに添加して溶解させることにより、低屈折率硬化性組成物を調製した。この硬化性組成物のMIBK溶液を、スピンコーターによりシリコンウェーハー上に、乾燥後の厚みが約 $0.1 \mu\text{m}$ となるように塗布し、次

いで、オープンを用いて、120℃、60分の条件で加熱し、低屈折率硬化膜を得た。得られた硬化膜について、エリプソメーターを用いて、25℃での波長589nmにおける屈折率(n_D^{25})を測定したところ、1.41であった。

【0056】

以下、本発明の硬化性組成物（高屈折率硬化性組成物）の調製例を実施例1～7及び比較例1～4に示す。

【0057】

実施例1

容器中に、製造例1で調製したシリカ被覆酸化チタン粒子分散液－1：24重量部（シリカ被覆酸化チタン粒子として3.5重量部、PVB#2000Lとして0.6重量部）、サイメル303：0.7重量部、cat4050（固形分濃度32重量%）：0.16重量部、MIBK：45重量部及びt-ブタノール：30重量部をそれぞれ加え、均一な溶液の硬化性組成物を得た。この硬化性組成物中の全固形分濃度を、製造例1と同様に測定したところ、5重量%であった。また、この硬化性組成物の粘度（25℃）は、2mPa・sであった。

【0058】

実施例2

容器中に、製造例2で調製したシリカ被覆酸化チタン粒子分散液－2：10重量部（シリカ被覆酸化チタン粒子として1.5重量部）、PVB#2000L：1.6重量部、サイメル303：1.6重量部、cat4050（固形分濃度32重量%）：0.32重量部、MIBK：52重量部及びt-ブタノール：35重量部をそれぞれ加え、均一な溶液の硬化性組成物を得た。この硬化性組成物中の全固形分濃度を、製造例1と同様に測定したところ、5重量%であった。また、この硬化性組成物の粘度（25℃）は、2mPa・sであった。

【0059】

実施例3

PVB#2000Lを添加せず、サイメル303の添加量を3.2重量部とした以外は、実施例2と同様にして均一な溶液の硬化性組成物を得た。この硬化性組成物中の全固形分濃度を、製造例1と同様に測定したところ、5重量%であっ

た。また、この硬化性組成物の粘度 (25℃) は、2 mPa・s であった。

【0060】

実施例 4

容器中に、製造例 2 で調製したシリカ被覆酸化チタン粒子分散液-2:24 重量部 (シリカ被覆酸化チタン粒子として 3.5 重量部)、PVB#2000L:0.35 重量部、サイメル 303:0.35 重量部、cat 4050 (固形分濃度 32 重量%) : 0.16 重量部、MIBK:45 重量部及び t-ブタノール:30 重量部をそれぞれ加え、均一な溶液の硬化性組成物を得た。この硬化性組成物中の全固形分濃度を、製造例 1 と同様に測定したところ、5 重量% であった。また、この硬化性組成物の粘度 (25℃) は、2 mPa・s であった。

【0061】

実施例 5

PVB#2000L を添加せず、サイメル 303 の添加量を 0.7 重量部とした以外は、実施例 4 と同様にして均一な溶液の硬化性組成物を得た。この硬化性組成物中の全固形分濃度を、製造例 1 と同様に測定したところ、5 重量% であった。また、この硬化性組成物の粘度 (25℃) は、2 mPa・s であった。

【0062】

実施例 6

容器中に、製造例 2 で調製したシリカ被覆酸化チタン粒子分散液-2:36 重量部 (シリカ被覆酸化チタン粒子として 5.2 重量部)、PVB#2000L:0.1 重量部、サイメル 303:0.1 重量部、cat 4050 (固形分濃度 32 重量%) : 0.032 重量部、MIBK:39 重量部及び t-ブタノール:26 重量部をそれぞれ加え、均一な溶液の硬化性組成物を得た。この硬化性組成物中の全固形分濃度を、製造例 1 と同様に測定したところ、5 重量% であった。また、この硬化性組成物の粘度 (25℃) は、2 mPa・s であった。

【0063】

実施例 7

PVB#2000L を添加せず、サイメル 303 の添加量を 0.2 重量部とした以外は、実施例 6 と同様にして均一な溶液の硬化性組成物を得た。この硬化性

組成物中の全固形分濃度を、製造例 1 と同様に測定したところ、5 重量%であった。また、この硬化性組成物の粘度 (25℃) は、2 mPa・s であった。

【0064】

比較例 1

比較製造例 1 で調製したルチル型酸化チタン粒子分散液を用いた以外は、実施例 4 と同様にして均一な溶液の硬化性組成物を得た。この硬化性組成物中の全固形分濃度を、製造例 1 と同様に測定したところ、5 重量%であった。また、この硬化性組成物の粘度 (25℃) は、2 mPa・s であった。

【0065】

比較例 2

PVB#2000L を添加せず、サイメル 303 の添加量を 0.7 重量部とした以外は、比較例 1 と同様にして均一な溶液の硬化性組成物を得た。この硬化性組成物中の全固形分濃度を、製造例 1 と同様に測定したところ、5 重量%であった。また、この硬化性組成物の粘度 (25℃) は、2 mPa・s であった。

【0066】

比較例 3

比較製造例 2 で調製したアナターゼ型酸化チタン粒子分散液を用いた以外は、実施例 4 と同様にして均一な溶液の硬化性組成物を得た。この硬化性組成物中の全固形分濃度を、製造例 1 と同様に測定したところ、5 重量%であった。また、この硬化性組成物の粘度 (25℃) は、2 mPa・s であった。

【0067】

比較例 4

PVB#2000L を添加せず、サイメル 303 の添加量を 0.7 重量部とした以外は、比較例 3 と同様にして均一な溶液の硬化性組成物を得た。この硬化性組成物中の全固形分濃度を、製造例 1 と同様に測定したところ、5 重量%であった。また、この硬化性組成物の粘度 (25℃) は、2 mPa・s であった。

【0068】

実施例 1～7 及び比較例 1～4 の硬化性組成物の組成、全固形分濃度及び粘度を、それぞれ表 1 及び表 2 に示す。

【0069】

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7
組成	シリカ被覆酸化チタン粒子 分散液-1 (粒子固形分)	24 (3.5)	0	0	0	0	0
	シリカ被覆酸化チタン粒子 分散液-2 (粒子固形分)	0	10 (1.5)	24 (3.5)	24 (3.5)	36 (5.2)	36 (5.2)
	PVB#2000L (粒子分散液中の含量)	(0.6)	1.6	0	0	0.1	0
	サイメル303	0.7	1.6	3.2	0.35	0.7	0.2
	cat4050	0.16	0.32	0.32	0.16	0.16	0.032
	MIBK	45	52	52	45	39	39
特性	t-ブタノール	30	35	35	30	26	26
	全固形分濃度 (重量%)	5	5	5	5	5	5
	粘度 (mPa・s)	2	2	2	2	2	2

【0070】

【表2】

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
ルチル型酸化チタン粒子 分散液 (粒子固形分)	24 (3.5)	24 (3.5)	0	0
アナターゼ型酸化チタン 粒子分散液 (粒子固形分)	0	0	24 (3.5)	24 (3.5)
PVB#2000L	0.35	0	0.35	0
サイメル303	0.35	0.7	0.35	0.7
cat4050	0.16	0.16	0.16	0.16
MIBK	45	45	45	45
t-ブタノール	30	30	30	30
全固形分濃度 (重量%)	5	5	5	5
粘度 (mPa・s)	2	2	2	2
組成				
特性				

【0071】

以下、本発明の硬化膜（高屈折率硬化膜）の製造例を、実施例 8～14 及び比較例 4～8 に示す。

【0072】

実施例 8

実施例 1 で調製した硬化性組成物を、ワイヤーバーコータ（#3）を用いて、片面易接着ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム A4100（東洋紡

績（株）製、膜厚 $188\mu\text{m}$ ）の易接着処理面、又は未処理面に塗工し、オープン中、 120°C で10分間乾燥し、高屈折率硬化膜を得た。この高屈折率硬化膜の膜厚を、反射率測定により概算したところ、約 $0.1\mu\text{m}$ であった。この硬化膜の濁度、密着性、耐光性を、以下の基準で評価した。結果を表3に示す。

また、実施例1で調製した硬化性組成物を、ワイヤーバーコーター（#3）を用いて、シリコンウェーハー上に、乾燥後の厚みが約 $0.1\mu\text{m}$ となるように塗布し、次いで、オープンを用いて、 120°C 、10分の条件で加熱し、高屈折率硬化膜を得た。この高屈折率硬化膜の屈折率を、以下の条件で測定した。結果を表3に示す。

【0073】

（1）濁度

得られた硬化膜の濁度（H a z e 値）を、H a z e 計を用いて測定し、以下の基準で評価した。

○：H a z e 値が2%以下である。

△：H a z e 値が3%以下である。

×：H a z e 値が5%以上である。

【0074】

（2）密着性

得られた硬化膜について、J I S K 5 4 0 0 に準拠した碁盤目試験を行い、以下の基準で評価した。

○：100個の碁盤目において、剥離が観察されなかった。

△：100個の碁盤目において、1～3個の碁盤目の剥離が観察された。

×：100個の碁盤目において、4個以上の碁盤目の剥離が観察された。

【0075】

（3）耐光性

得られた硬化膜の反射率を、分光反射率測定装置（大型試料室積分球付属装置150-09090を組み込んだ自記分光光度計U-3410、日立製作所（株）製）で測定して評価した。具体的には、アルミの蒸着膜における反射率を基準（100%）として、各波長における硬化膜の反射率を測定し、さらに硬化膜に

対して、QUV促進耐候試験機（Q-Panel社製）を用いて、150時間紫外線を照射した後、同様に反射率を測定して、以下の基準で評価した。

○：耐光性試験前後で、反射率曲線の最低反射率の波長シフトが、 -50 nm 以下、又は最高反射率値の減少が1%以下である。

×：耐光性試験前後で、反射率曲線の最低反射率の波長シフトが、 -100 nm 以下、又は最高反射率値の減少が2%以下である。

【0076】

(4) 屈折率

得られた硬化膜について、エリプソメーターを用いて、 25°C での波長 589 nm における屈折率（ n_D^{25} ）を測定した。

【0077】

実施例 9～14

実施例 2～7で調製した高屈折率硬化性組成物をそれぞれ用いた以外は、実施例 8と同様にして硬化膜を得た。評価結果を表 3 に示す。

【0078】

【表 3】

	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14
高屈折率硬化性組成物	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7
膜厚 (μm)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
屈折率	1.87	1.70	1.72	1.87	1.90	1.92	1.95
濁度	○	○	○	○	○	△	△
密着性	○	○	○	○	○	△	△
耐光性	○	○	○	○	○	○	○

【0079】

比較例 5 ～ 8

比較例 1 ～ 4 で調製した高屈折率硬化性組成物をそれぞれ用いた以外は、実施例 8 と同様にして硬化膜を得た。評価結果を表 4 に示す。

【0080】

【表 4】

	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8
高屈折率硬化性組成物	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
膜厚 (μm)	0.1	0.1	0.1	0.1
屈折率	1.95	1.98	1.90	1.93
濁度	○	○	○	○
密着性	○	○	○	○
耐光性	×	×	×	×

【0081】

以下、本発明の反射防止用積層体の製造例を、実施例 15 ～ 21 及び比較例 9 ～ 12 に示す。

【0082】

実施例 15

実施例 8 で得た高屈折率硬化膜上に、製造例 4 で調製した低屈折率硬化性組成物を、ワイヤーバーコータ（# 3）を用いて塗工し、120℃で1時間、熱硬化させることにより低屈折率硬化膜を形成した。この低屈折率硬化膜の膜厚を、反射率測定により概算したところ、約0.1 μm であった。このようにして高屈折率硬化膜（約0.1 μm ）と低屈折率硬化膜（約0.1 μm ）からなる反射防止用積層体を得た。さらに、この反射防止用積層体の反射防止性、濁度、密着性及び耐光性を、以下の基準で評価した。結果を表5に示す。

【0083】

(1) 反射防止性

得られた反射防止用積層体の反射防止性を、分光反射率測定装置（大型試料室積分球付属装置150-09090を組み込んだ自記分光光度計U-3410、日立製作所（株）製）により、波長340～700 nmの範囲で反射率を測定して評価した。具体的には、アルミの蒸着膜における反射率を基準（100%）として、各波長における反射防止用積層体（反射防止膜）の反射率を測定し、そのうち波長550 nmにおける光の反射率から、反射防止性を、以下の基準で評価した。

○：反射率が0.5%以下である。

△：反射率が1%以下である。

×：反射率が2%以下である。

【0084】

(2) 濁度

実施例 8～14、比較例 5～8 と同様にして評価した。

【0085】

(3) 密着性

実施例 8～14、比較例 5～8 と同様にして評価した。

【0086】

(4) 耐光性

実施例 8～14、比較例 5～8 と同様にして反射率測定を行い、以下の基準で

評価した。

○：耐光性試験前後で、反射率曲線の最低反射率の波長シフトが、 -50 nm 以下、又は最低反射率値の増加が 0.5% 以下である。

×：耐光性試験前後で、反射率曲線の最低反射率の波長シフトが、 -100 nm 以下、又は最低反射率値の増加が 1% 以下である。

【0087】

実施例 16～21

実施例 9～14 で得た高屈折率硬化膜をそれぞれ用いた以外は、実施例 15 と同様にして反射防止用積層体を得た。評価結果を表 5 に示す。

【0088】

【表 5】

	実施例 15	実施例 16	実施例 17	実施例 18	実施例 19	実施例 20	実施例 21
高屈折率硬化膜	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14
低屈折率硬化性組成物	製造例 4	製造例 4	製造例 4	製造例 4	製造例 4	製造例 4	製造例 4
反射防止用積層体評価							
低屈折率硬化膜の屈折率	1.41	1.41	1.41	1.41	1.41	1.41	1.41
低屈折率硬化膜の膜厚 (μm)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
反射防止性	○	△	△	○	○	○	○
透明性	○	○	○	○	○	○	○
密着性	○	○	○	○	○	○	○
耐光性	○	○	○	○	○	○	○

【0089】

比較例 9 ～ 12

比較例 5 ～ 8 で得た高屈折率硬化膜をそれぞれ用いた以外は、実施例 15 と同様に反射防止用積層体を得た。評価結果を表 6 に示す。

【0090】

【表 6】

	比較例 9	比較例 10	比較例 11	比較例 12
高屈折率硬化膜	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8
低屈折率硬化性組成物	製造例 4	製造例 4	製造例 4	製造例 4
低屈折率硬化膜の屈折率	1.41	1.41	1.41	1.41
低屈折率硬化膜の膜厚 (μm)	0.1	0.1	0.1	0.1
反射防止性	○	○	○	○
濁度	○	○	○	○
密着性	○	○	○	○
耐光性	×	×	×	×

【0091】

【発明の効果】

本発明の硬化性組成物によれば、屈折率が高く、耐光性に優れた硬化膜が得られる。また、本発明の反射防止用積層体によれば、優れた反射防止性が得られる。さらに、本発明の硬化膜からなる高屈折率層と、特定の低屈折率層とを組み合わせた本発明の反射防止用積層体によれば、より優れた反射防止性が得られ、例えば、1.0%以下の反射率を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の反射防止用積層体の断面図である。

【図2】

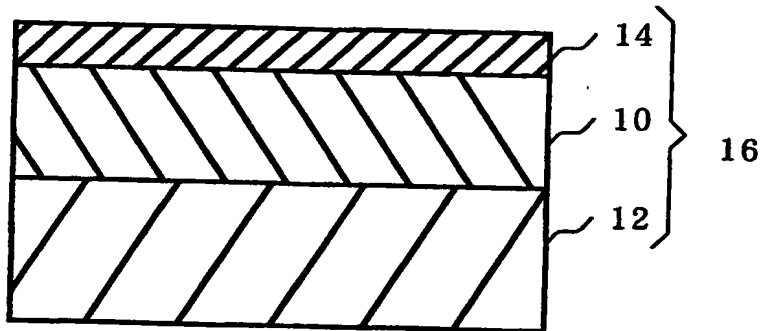
本発明の反射防止用積層体の断面図である。

【符号の説明】

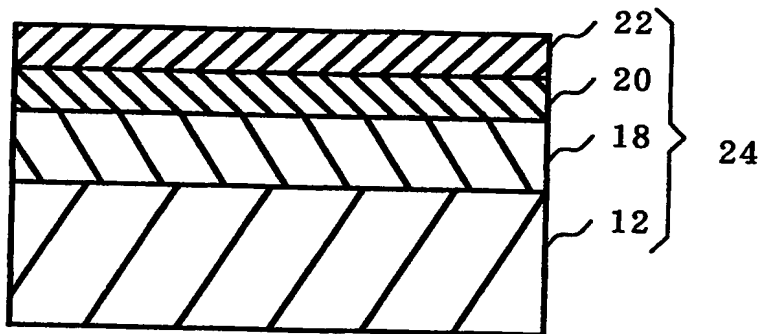
- 10、20 高屈折率膜
- 12 基材
- 14、22 低屈折率膜
- 16、24 反射防止用積層体
- 18 ハードコート層

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 屈折率が高く、耐光性に優れた硬化膜が得られる硬化性組成物及び反射防止性に優れた反射防止用積層体を提供する。

【解決手段】 (1) シリカ被覆酸化チタン粒子100重量部と、(2) 硬化性化合物1～150重量部と、(3) 硬化触媒0.1～100重量部とを含有する硬化性組成物。基材12上に、この硬化性組成物を硬化させてなる屈折率が1.60以上の高屈折率膜10と、これより低屈折率の低屈折率膜14とを順次に含む反射防止用積層体16は、反射防止膜の利用分野において、優れた反射防止効果を示す。

【選択図】 図1

特願 2002-314199

出願人履歴情報

識別番号

[000004178]

1. 変更年月日 1997年12月10日
[変更理由] 名称変更
住 所 東京都中央区築地2丁目11番24号
氏 名 ジェイエスアール株式会社
2. 変更年月日 2003年 5月 6日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都中央区築地五丁目6番10号
氏 名 ジェイエスアール株式会社
3. 変更年月日 2003年 9月 1日
[変更理由] 名称変更
住 所 東京都中央区築地五丁目6番10号
氏 名 J S R 株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.